

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-036221

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

H01B 12/08

H01B 13/00

(21)Application number : 11-101212

(71)Applicant : CHUBU ELECTRIC POWER CO INC  
SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1999

(72)Inventor : NAGAYA SHIGEO  
AOKI YUJI  
HASEGAWA TAKAYO

(30)Priority

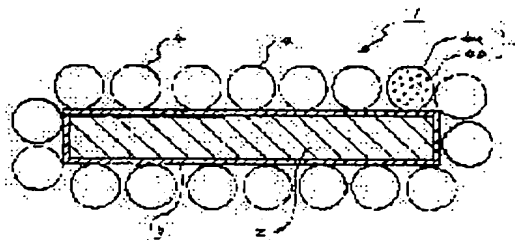
Priority number : 10128900 Priority date : 12.05.1998 Priority country : JP

## (54) COMPRESSION MOLDED CONDUCTOR OF OXIDE SUPERCONDUCTOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compression molded conductor of oxide superconductor having large current capacity and high mechanical strength.

SOLUTION: This compression molded conductor 1 of oxide superconductor has a shield layer 3 made of ceramic powder and ceramic fiber around a reinforcement material of a Ni-Cr-Fe alloy, and a compression molded strands of superconducting conductor materials 4 having a circular cross section and many superconducting filaments 4b in silver or silver based alloy matrix 4a on the external surface of the shield layer 3. In other words, wires are grouped and compression molded, thereby providing a compact conductor cross section and large current capacity. Also, reinforcement materials are arranged at the center, thereby substantially increasing mechanical strength, compared with the conventional oxide superconductor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-36221

(P2000-36221A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 12/08	Z A A	H 0 1 B 12/08	Z A A
13/00	5 6 5	13/00	5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-101212  
(22)出願日 平成11年4月8日(1999.4.8)  
(31)優先権主張番号 特願平10-128900  
(32)優先日 平成10年5月12日(1998.5.12)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000213297  
中部電力株式会社  
愛知県名古屋市東区東新町1番地  
(71)出願人 000002255  
昭和電線電纜株式会社  
神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号  
(72)発明者 長屋 重夫  
名古屋市緑区大高町字北関山20番地の1  
中部電力株式会社電力技術研究所内  
(74)代理人 100077584  
弁理士 守谷 一雄

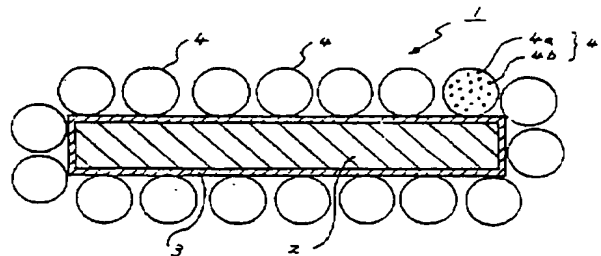
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物超電導圧縮成型導体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 大電流容量で機械的強度に優れた酸化物超電導圧縮成型導体を提供する。

【解決手段】 酸化物超電導圧縮成型導体1は、Ni-Cr-Fe合金からなる補強材料2の外周にセラミックス粉末およびセラミックス繊維の混合物により形成された遮蔽層3を設け、その外側に銀または銀基合金マトリックス4a中に多数本の超電導フィラメント4bを配置した断面丸形の超電導線材4の圧縮成型燃焼層を配置して構成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外周に、電気的絶縁性を有し、かつ機械的歪を緩和する遮蔽層を設け、その外側に銀または銀基合金マトリックス中に酸化物超電導フィラメントを配置した超電導線材の圧縮成型撚線層を配置したことを特徴とする酸化物超電導圧縮成型導体。

【請求項 2】外周にセラミックス薄膜を設けた耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外側に、銀または銀基合金マトリックス中に酸化物超電導フィラメントを配置した超電導線材の圧縮成型撚線層を配置したことを特徴とする酸化物超電導圧縮成型導体。

【請求項 3】耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料は、Ni-Cr-Fe 合金、Ni-Cr 合金または Ni 基耐食合金のいずれか一種よりなる請求項 1 または 2 記載の酸化物超電導圧縮成型導体。

【請求項 4】遮蔽層は、セラミックス粉末およびセラミックス繊維の混合物からなる請求項 1 記載の酸化物超電導圧縮成型導体。

【請求項 5】セラミックス薄膜は、蒸着またはイオンプレーティング法により形成されてなる請求項 2 記載の酸化物超電導圧縮成型導体。

【請求項 6】耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外側に耐熱シートを配置し、その外側に、銀または銀基合金マトリックス中に焼成により超電導酸化物を形成する物質からなるフィラメントを配置した線材を撚合わせ、次いで、全体に圧縮成型を施した後、焼成することを特徴とする酸化物超電導圧縮成型導体の製造方法。

【請求項 7】耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外周にセラミックス薄膜を形成するか、または焼成によりセラミックス層を形成するセラミックス塗料を塗布した後、その外側に、銀または銀基合金マトリックス中に焼成により超電導酸化物を形成する物質からなるフィラメントを配置した線材を撚合わせ、次いで、全体に圧縮成型を施した後、焼成することを特徴とする酸化物超電導圧縮成型導体の製造方法。

【請求項 8】耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料は、Ni-Cr-Fe 合金、Ni-Cr 合金または Ni 基耐食合金のいずれか一種よりなる請求項 6 または 7 記載の酸化物超電導圧縮成型導体の製造方法。

【請求項 9】耐熱シートは、セラミックス粉末、セラミックス繊維および残部が有機バインダーの混合物からなる請求項 6 記載の酸化物超電導圧縮成型導体の製造方法。

【請求項 10】耐熱シートは、セラミックス粉末 5～50 wt %、セラミックス繊維 5～55 wt % および残部がセルロース系有機バインダーの混合物からなる請求項 9 記載の酸化物超電導圧縮成型導体の製造方法。

【請求項 11】熱処理前の耐熱シートの厚さは、400 μm 以上である請求項 10 記載の酸化物超電導圧縮成型

導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化物超電導体に係り、さらに詳しくは、大電流容量が必要な電力機器や送電ケーブル等の導体、あるいは大通電容量によって生じる大電磁力に抗してその形状の保持が必要な環境下で使用される酸化物超電導マグネット等の導体に適したラザフォード型の酸化物超電導圧縮成型導体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、酸化物超電導線材としては銀シース法によるものが一般的に知られており、これは銀または銀基合金マトリックス中に多数本の酸化物超電導フィラメントを配置したものである。この超電導線材は、酸化物超電導体の構成元素を所定のモル比で配合した混合粉末や仮焼粉末を銀パイプ中に充填し、これを伸線加工等により線状に加工した後、この複数本を銀または銀基合金パイプ中に収容して更に伸線加工や圧延加工を施した後、熱処理を施すことにより複合多心線を製造するものであり、成形加工により丸線またはテープ状線材としたものが使用されている。

【0003】一方、上記とは別に、テープ状基材の表面に酸化物超電導体の厚膜を形成したテープ状線材も知られている。上記の銀シース法においては、熱処理後の組織を緻密化させ、超電導電流を寸断されることなく流すためには線材 1 本当たりの断面積に限界があり、これによって超電導電流は制限される。

【0004】いずれの超電導線材においても線材 1 本当たりの電流容量は、液体窒素温度において、数十アンペア程度～高々数百アンペア程度であり、上記の大電流容量の電力機器等において必要な数キロ～数十キロアンペアの大容量導体として使用するにはこれらの線材を集合または撚線化する必要がある。現在、送電ケーブルを想定した大容量集合導体として、金属製フォーマーの外側にテープ状線材を螺旋状に巻き付けた構造の 1～3 kA の集合導体が開発されているが、送電ケーブルを対象としているため、大通電容量によって生じる大電磁力に抗してその形状の保持が必要な環境下で使用される、例えば大型コイル等に使用すると導体全体の電流密度が低下する上、可撓性も低下するため、適した構造とはなっていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、超電導線材 1 本当たりの電流容量は、液体窒素温度において数十アンペア程度、液体ヘリウム温度で数百アンペア程度であり、超電導磁気エネルギー貯蔵装置 (SME S) やビーム応用等の超電導大型コイル用の線材としては、素線 1 本当たりの電流容量が小さいため、大電力応用機器の設計に対して満足すべきものとはなっていない。

【0006】また、銀シース線材においては、マトリックスが銀または銀基合金で構成されているため、線材自身の破断強度は大きいものでも150MPa程度であり、コイル形状の回路に大電流を通電したときに発生する大きな電磁力を線材自身の機械的強度で保持することは極めて困難である。本発明は以上の問題を解決するためになされたもので、大通電容量で機械的強度に優れ、かつコンパクトな酸化物超電導圧縮成型導体およびその製造方法を提供することをその目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するために、本発明の第1の酸化物超電導圧縮成型導体は、耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外周に、電気的絶縁性を有し、かつ機械的歪を緩和する遮蔽層を設け、その外側に銀または銀基合金マトリックス中に酸化物超電導フィラメントを配置した超電導線の圧縮成型燃線層を配置したものである。

【0008】また、本発明の第2の酸化物超電導圧縮成型導体は、外周にセラミックス薄膜を設けた耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外側に、銀または銀基合金マトリックス中に酸化物超電導フィラメントを配置した超電導線の圧縮成型燃線層を配置したものである。上記第1の発明における遮蔽層は、電気的絶縁性を有するとともに潤滑層として機械的歪を緩和する機能を有するもので、セラミックス粉末およびセラミックス繊維の混合物により形成することができる。後述するように、この遮蔽層は、耐熱シートの焼成によって形成することができ、超電導体生成のための焼成時には補強材料を構成する元素の拡散を防止する役目を果たす。

【0009】また、上記第2の発明におけるセラミックス薄膜は、蒸着またはイオンブレーティング法により形成することができ、この薄膜は、電気的絶縁性を有するとともに潤滑層としても機能し、また超電導体生成のための焼成時には補強材料を構成する元素の拡散を防止する役目を果たす。以上の発明における耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料として、Ni-Cr-Fe合金（インコネル材）、Ni-Cr合金またはNi基耐食合金（ハステロイ）のいずれか一種を用いることができる。これらの補強材料は、超電導体生成の酸素雰囲気中で約900℃の焼成工程に耐え、この処理後に十分な強度と可撓性を有する。

【0010】また、以上の発明における超電導フィラメントのフィラメント数、超電導線燃線の本数、燃りピッチ等は特に限定されず、設計事項により決定される。以上述べた酸化物超電導圧縮成型導体は、以下の方法により製造することができ、これは本発明の第3および第4の発明を構成する。即ち、本発明の第3の酸化物超電導圧縮成型導体の製造方法は、耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外側に耐熱シートを配置し、その外側に、銀または銀基合金マトリックス中に焼成により超

電導酸化物を形成する物質からなるフィラメントを配置した線材を燃合わせ、次いで、全体に圧縮成型を施した後、焼成するものであり、一方、本発明の第4の酸化物超電導圧縮成型導体の製造方法は、耐熱性および耐酸化腐食性を有する補強材料の外周にセラミックス薄膜を形成するか、または焼成によりセラミックス層を形成するセラミックス塗料を塗布した後、その外側に、銀または銀基合金マトリックス中に焼成により超電導酸化物を形成する物質からなるフィラメントを配置した線材を燃合わせ、次いで、全体に圧縮成型を施した後、焼成するものである。

【0011】上記第3の発明における耐熱シートは、セラミックス粉末、セラミックス繊維および残部が有機バインダーからなる混合物により形成することができる。この耐熱シートは、セラミックス粉末5〜50wt%、セラミックス繊維5〜55wt%および残部がセルローズ系有機バインダーの混合物により形成することが好適する。

【0012】上記のセラミックス粉末としては、ZrO<sub>2</sub>、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の高純度粉末（純度98%以上）が、またセラミックス繊維としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が使用される。このような耐熱シートは、超電導体生成のための焼成時に、補強材料に含まれるNiやFeが補強材料から超電導線材へ拡散することを防止するとともに、有機バインダーが燃焼して消失した後はセラミックス粉末とセラミックス繊維の混合物となって残存し、緩衝材となって超電導線材と補強材料との間の熱融着を防止する。この時、セラミックス繊維は形状保持材として働く。

【0013】また、この耐熱シートは、最終的には滑りによって機械的な歪みを緩和するとともに、電気的絶縁層として機能する。上記の耐熱シートは、400μm以上とすることが好ましい。これによって拡散による劣化を20%以下にすることが可能になる。また、上記第4の発明におけるセラミックス薄膜または焼成によりセラミックス層を形成するセラミックス塗料は上記の耐熱シートと同様の働きをするものであるが、セラミックス薄膜は蒸着またはイオンブレーティング等により形成することができ、一方、超電導体生成のための焼成によりセラミックス層を形成するセラミックス塗料はドクターブレード法等により塗布することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明の酸化物超電導圧縮成型導体1の横断面図を示したもので、2は補強材料、3は遮蔽層、4は銀または銀基合金マトリックス4a中に多数本の超電導フィラメント4bを配置した断面丸形の超電導線材である。

【0015】補強材料2は、Ni-Cr-Fe合金（インコネル材）、Ni-Cr合金またはNi基耐食合金

(ハステロイ)のいずれか一種をテープ状に加工したもので、遮蔽層3は、セラミックス粉末およびセラミックス繊維の混合物により形成されている。以上の酸化物超電導圧縮成型導体1は、以下のようにして製造される。まず、補強材料2の外側にセラミックス粉末、セラミックス繊維および残部がセルロース系有機バインダーからなる混合物により作製した耐熱シートを螺旋状に重ね巻きして補強材料2の表面を被覆し、その外側に銀または銀基合金マトリックス中に焼成により超電導酸化物を形成する物質からなる多数のフィラメントを配置した断面丸形の線材を補強材料表面に密着させながら撚線加工した後、平角ダイスまたはタックスヘッドロールを用いて所定形状に圧縮成型を施し、次いで、超電導酸化物生成の焼成処理を施す。

【0016】

【実施例】以下、本発明の一実施例および比較例について説明する。

#### 実施例1

幅6mm、厚さ0.3mmの断面形状を有するNi-Cr-Fe合金600からなる補強テープの外側に、幅6mm、厚さ0.1mmの断面形状を有する耐熱シートを螺旋状に巻き付けた。このときの隣接テープの重なりは3mm(1/2ラップ)とした。

【0017】耐熱シートは、MgOが45wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が10wt%で残部がセルロース系有機バインダーからなる混合物により作製した。この耐熱シートの引張り強さは、シートの縦方向で2.1kgf/20mm、横方向で1.3kgf/20mmであった。上記の耐熱シートを被覆した補強テープの外側に外径φ0.8mmの線材の18本を40mmのピッチで巻き付けた。

【0018】この線材は、銀マトリックス中に焼成によりBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>超電導酸化物を形成する物質からなる多数のフィラメントを配置したものである。次いで、この複合導体に引抜加工を施して、幅7mm、厚さ1mmの平角形状の圧縮成型導体を製造した後、焼成した。焼成条件は、酸素雰囲気下で、最高焼成温度800℃で120時間であった。

【0019】このようにして製造した酸化物超電導圧縮成型導体の臨界電流値を液体ヘリウム温度(4.2K)で測定した結果、3,495Aを示した。また、導体の破断強度は250MPaであった。また、元素分析の結果、補強テープから超電導線材への元素の拡散は全く検出されなかった。

#### 【0020】実施例2

幅6mm、厚さ0.3mmの断面形状を有するNi-Cr-Fe合金600からなる補強テープの外側に、200~400μmの厚さに耐熱シートを螺旋状に巻き付けた。また、比較のために耐熱シートを設けずには他は同様の方法を用いた導体も同時に製造した。

【0021】耐熱シートは、MgOが45wt%、Al

2O<sub>3</sub>が10wt%で残部がセルロース系有機バインダーからなる混合物により作製した。この耐熱シートの引張り強さは、シートの縦方向で2.1kgf/20mm、横方向で1.3kgf/20mmであった。上記の耐熱シートを被覆した補強テープの外側に外径φ1mmの線材の19本を55mmの撚ピッチで巻き付けた。

【0022】この線材は、銀マトリックス中に焼成によりBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>超電導酸化物を形成する物質からなる仮焼粉末を充填し、縮径加工を施した後、これの多数本を束ねて銀合金パイプ中に収容し、更に外径φ1mmまで縮径加工を施すことにより、銀マトリックス中に多数のフィラメントを配置したものである。

次いで、この複合導体に圧縮加工を施して、幅7.3mm、厚さ1.7mmの平角形状の圧縮成型導体を製造した後、焼成した。

【0023】焼成条件は、酸素雰囲気下で、最高焼成温度850℃で120時間であった。図2に耐熱シート、即ち、バリア層の厚さと圧縮成型導体の劣化の度合いの関係を示した。ここでの基準となる劣化のない導体のI<sub>c</sub>(臨界電流値)は、圧縮成型後に線材を圧縮成型導体から取り出し、同一条件で焼成したものであり、補強テープの構成元素の拡散が全くない場合を想定したものである。

【0024】図2から明らかなように、バリア層の厚さの増大に伴って、I<sub>c</sub>の劣化の度合いは低減され、400μm以上ではほぼ飽和する。バリア層の厚さ400μmの場合の酸化物超電導圧縮成型導体のI<sub>c</sub>を液体ヘリウム温度(4.2K)で測定した結果、3,500Aを示した。

#### 比較例

実施例1の実施例における補強テープの外側に耐熱シートを被覆せずに、他は実施例と同様の方法により酸化物超電導圧縮成型導体を製造した。

【0025】この導体の破断強度は実施例と同程度の値を示したが、液体ヘリウム温度(4.2K)での臨界電流値は2,100Aであった。また、元素分析の結果、補強テープから超電導線材への元素の拡散が認められた。

#### 【0026】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の酸化物超電導圧縮成型導体によれば、線材の集合化と圧縮成型を施したことにより、コンパクトな導体断面積と大電流容量を得ることができる。また、中心部に補強材料を配置したことにより、従来の酸化物超電導導体に比較して機械的強度を大幅に向上させることができる。

【0027】また、補強材料の外周に遮蔽層またはセラミックス薄膜を設けたことにより、電気的絶縁性および機械的歪を緩和する潤滑層としての効果を奏する。また、その製造方法において、補強材料の外側に耐熱シートの巻回、セラミックス薄膜の形成または焼成によりセ

7

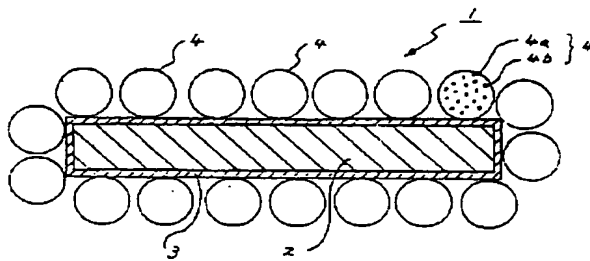
ラミックス層を形成するセラミックス塗料の塗布により、超電導体生成のための焼成時に、補強材料に含まれるNiやFeが補強材料から超電導線材へ拡散することによる臨界電流値の低下を防ぐことができる。

【0028】さらに、耐熱シート、即ち、バリア層の厚さを400 $\mu$ m以上とすることにより、拡散による劣化を防止することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化物超電導圧縮成型導体の一実施例を示す横断面図である。

【図1】



8

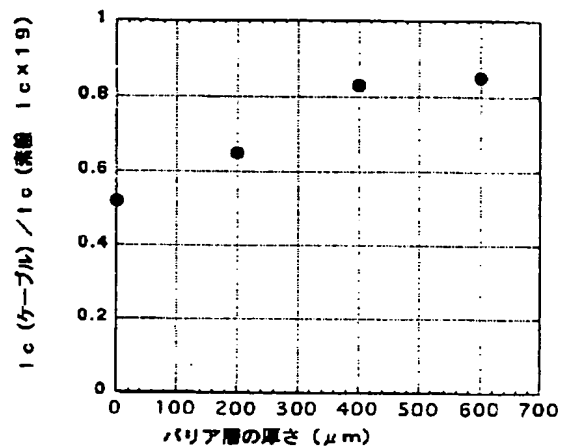
【図2】本発明の酸化物超電導圧縮成型導体のバリア層の厚さと圧縮成型導体の劣化の度合いの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 ……酸化物超電導圧縮成型導体
- 2 ……補強材料
- 3 ……遮蔽層
- 4 ……超電導線材
- 4a ……銀または銀基合金マトリックス
- 4b ……超電導フィラメント

10

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 裕治  
神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1  
号 昭和電線電纜株式会社川崎研究所内

(72)発明者 長谷川 隆代  
神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1  
号 昭和電線電纜株式会社川崎研究所内